

B e s c h r e i b u n g

Verfahren zur Herstellung endkonturnaher, metallischer und/oder keramischer Bauteile

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von endkonturnahen Bauteilen, insbesondere Bauteilen aus metallischen und/oder keramischen Pulvern, wobei die Technik des Pulverformspritzens (PIM) angewandt wird.

Stand der Technik

A) Verfahren zur endkonturnahen Herstellung von metallischen Bauteilen

Das Metallformspritzen (MIM = metal powder injection moulding), auch Metallpulverspritzen genannt, ist als ein Verfahren zur Massenherstellung von metallischen Bauteilen bekannt, insbesondere für die endkonturnahe (NNS = near net shape) Herstellung solcher Bauteile.

Das MIM-Verfahren erlaubt es, kleine bis mittelgroße komplex geformte Teile in hohen Stückzahlen kostengünstig und automatisiert herzustellen. Das MIM-Verfahren liefert Bauteile mit einer Dichte von 95 - 98% der theoretischen Dichte, durch nachträgliches heißisostatisches Pressen der Körper (ohne Kapselwerkstoff) kann eine Dichte von 100 % erzielt werden.

Das Verfahren umfaßt das Plastifizieren von Metallpulvern mit sphärischer bzw. irregulärer Morphologie (Partikelgrößen des Pulvers 5 - 300 μm) mittels eines Bindersystems zu einem sog. Feedstock. Ziel der Aufbereitung ist die Ummantelung aller Pulverpartikel mit dem organischen Binder. Die Homogenisierung des Feedstocks erfolgt in einem Knetter. Danach wird der Feedstock in

die Spritzgußmaschine eingefüllt. In einer beheizten Zone werden Teile des Bindersystems (z. B. geeignete Wachse) aufgeschmolzen. Eine Schnecke fördert die thermoplastische Masse in das teilbare Formenwerkzeug. Nach Beendigung der Formfüllung erstarrt die Flüssigphase wieder und ermöglicht die Entnahme des Bauteils aus der Form. Die Entfernung des Bindersystems erfolgt durch einen der Sinterung vorgeschalteten Entbinderungs-
schritt. Je nach Bindersystem werden dabei die Zusatz-
stoffe auf unterschiedliche Art wieder aus dem Bauteil entfernt.

Es wird unterschieden zwischen thermischen Entbinderungsverfahren (Herausschmelzen oder Zersetzen über die Gasphase), Lösungsmittelextraktion sowie katalytische Entbinderung. Im Anschluß erfolgt der Sinterprozeß, bei dem über Diffusionsprozesse eine Verdichtung des Bauteils auf bis zu 98 % der theoretischen Dichte erreicht wird. Aufgrund des hohen Bindergehalts treten beim Sintern große Schwindungen (15 - 20 Vol.-%) auf. Die Kontrolle des Schwindungsverhaltens ist eine der wesentlichen Anforderungen bei der Herstellung von near-net-shape Bauteilen.

Typische geeignete Materialien für die metallische Komponente beim Metallpulverspritzen sind rostfreier Stahl, Carbonstahl, Werkzeugstahl oder Legierungsstahl, aber auch Ferrit, Wolframcarbid und Mischungen aus Kupfer/Bronze, Kobalt/Chrom oder auch Wolfram/Kupfer.

B) Verfahren zur Herstellung von endkonturnahen keramischen Bauteilen

Das vorgenannte Verfahren des Metallformspritzens (MIM = metal powder injection moulding), ist inzwischen auch

für die Herstellung von keramischen Bauteilen abgewandelt worden. Das sogenannte Pulverspritzen (PIM = powder injection moulding), läßt auch die Herstellung von keramischen Bauteilen zu (CIM = ceramic injection moulding). Bei der Herstellung einer entsprechenden Pulverspritzgußmasse wird mit organischem Binder Keramikpulver homogenisiert. Der Spritzgußprozeß und das Sintern werden im wesentlichen analog zum Metallformspritzen durchgeführt, wobei aber die spezifischen Eigenschaften von Keramikpulvern (z. B. kleinere Korngrößen des Ausgangspulvers) berücksichtigt werden müssen.

C) Herstellung poröser metallischer Bauteile

Das Pressen von Metallpulvern zur Herstellung von porösen Metallkörpern ist ebenfalls aus der Literatur bekannt. Zur Erzeugung der gewünschten Porosität können den Metallpulvern dabei sogenannte Platzhaltermaterialien zugegeben werden, die es ermöglichen, die gewünschte Porosität einzustellen. Nach Pressen von Grünkörpern aus dem Pulvergemisch ist das Platzhaltermaterial dann aus den Grünkörpern so zu entfernen, dass der Grünkörper allein noch vom verbleibenden Metallpulvergerüst gehalten wird, das zwischen seiner Gerüststruktur Hohlräume aufweist. Der Grünkörper weist somit die spätere poröse Struktur des Formkörpers bereits auf. Beim Austreiben des Platzhaltermaterials ist dafür Sorge zu tragen, dass das Metallpulvergerüst erhalten bleibt. Mittels nachfolgendem Sintern der Grünkörper entsteht ein hochporöser Formkörper, wobei die Berührungsflächen der Pulverteilchen beim Sintern diffusionsverbunden werden.

Als Platzhaltermaterialien zur Ausbildung poröser metallischer Formkörper sind zum einen relativ hoch-

schmelzende organische Verbindungen bekannt, welche durch Verdampfen oder Pyrolyse (Cracken) und Lösen der entstandenen Crackprodukte mittels geeigneter Lösungsmittel aus den Grünkörpern entfernt werden. Problematisch sind hierbei der erhebliche Zeitaufwand bei der Entfernung des Platzhaltermaterials sowie Crackprodukte, die mit nahezu allen pulvermetallurgisch zu verarbeitenden Metallen, wie Ti, Al, Fe, Cr, Ni, etc., reagieren und hohe Konzentrationen an Verunreinigungen hinterlassen. Nachteilig wirkt sich auch bei Verwendung von Thermoplasten, die durch Erwärmen des Grünkörpers entfernt werden, die Expansion am Glasübergangspunkt aus, die notwendige Stabilität des Grünkörpers wird hierdurch beeinträchtigt.

Zum anderen werden als Platzhaltermaterialien auch hochschmelzende anorganische Verbindungen wie Alkalisalze und niedrigschmelzende Metalle wie Mg, Sn, Pb etc. verwendet. Solche Platzhaltermaterialien werden im Vakuum oder unter Schutzgas bei Temperaturen zwischen ca. 600 bis 1000 °C unter hohem Energie- und Zeitaufwand aus den Grünkörpern entfernt. Nicht zu verhindern sind bei diesen Platzhaltermaterialien im Grünkörper verbleibende Verunreinigungen, die insbesondere bei Formkörpern aus reaktiven Metallpulvern, wie Ti, Al, Fe, Cr, Ni, schädlich sind.

Bei Alkalisalzen besteht prinzipiell als weitere Möglichkeit zur Entfernung das Herauslösen durch geeignete Lösungsmittel (z. B. Wasser). Dieses Verfahren ist für gepreßte Metallpulver-Alkalisalz-Mischungen jedoch ungeeignet, da die Formstabilität der Presslinge bei diesem Prozeß vollständig verlorenght.

Aus DE 196 38 927 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung von hochporösen, metallischen Formkörpern bekannt, bei dem zunächst Metallpulver und ein Platzhalter gemischt und anschließend zu einem Grünzeug gepreßt werden. Dabei können sowohl das uniaxiale als auch das isostatische Pressen zur Anwendung kommen. Der Platzhalter wird thermisch ausgetrieben und der Grünkörper anschließend gesintert. Wird die Pulver-Platzhalter-Mischung durch einen Binder stabilisiert, ist es prinzipiell möglich durch das mehraxiale Pressen auch relativ komplizierte Bauteilgeometrien direkt zu realisieren. Die Anfertigung eines geeigneten Preßwerkzeugs ist jedoch aufwendig und teuer. Speziell für kleine Serien ist es deshalb vorteilhaft, zuerst Halbzeuge mit einer universellen Geometrie (z. B. Zylinder oder Platten) herzustellen und diese durch nachfolgende mechanische Bearbeitung auf die gewünschte Endkontur zu bringen.

Vermehrt besteht die Notwendigkeit hochporöse Bauteile auch in großen Stückzahlen zur Verfügung zu stellen, welche ihre Anwendung in der Medizintechnik, der Luft- und Raumfahrt oder auch der Filtertechnik finden. Poröse Bauteile werden heute z. B. durch Aufschäumen von Aluminium oder pulvertechnologisch durch den Einsatz geeigneter Platzhalterwerkstoffe hergestellt. Diese Verfahren erlauben nur bedingt eine endkonturnahe Fertigung insbesondere komplizierter Geometrien in großen Stückzahlen.

Aufgabe und Lösung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von endkonturnahen metallischen und/oder keramischen Bauteilen zur Verfügung zu stel-

len, bei denen hochporöse Bauteile hergestellt werden können, die eine offene Porosität von mehr als 10 Vol.-%, insbesondere von mehr als 50 Vol.-% aufweisen. Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit der Gesamtheit der Merkmale des Hauptanspruchs. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens finden sich in den davon abhängigen Unteransprüchen.

Gegenstand der Erfindung

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit der Herstellung komplexer, hochporöser und endkonturnaher Bauteile, bei der das sog. Pulverformspritzen (Powder Injection Moulding PIM) zum Einsatz kommt. Die bei diesem Verfahren bislang nicht möglichen Porositäten werden erfindungsgemäß durch Verwendung geeigneter Platzhalter eingestellt. Beim bekannten Powder Injection Moulding (PIM), welches das Metal Injection Moulding (MIM) und das Ceramic Injection Moulding (CIM) umfasst, können metallische wie auch keramische Pulver verarbeitet werden. Vor allem bei metallischen Pulvern besteht die Notwendigkeit geringer Restverunreinigungen nach der Durchführung des Prozesses.

Im folgenden werden die einzelnen Verfahrensschritte des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens beschrieben und ein Anwendungsbeispiel gegeben.

Ausgangspulver

Das vorgenannte Verfahren eignet sich zur Verarbeitung metallischer Pulver als auch keramischer Pulver. Die Partikelgrößen der Ausgangspulver können im Bereich bis max. 300 μm liegen. Zur Abformung feiner Strukturen und

zur Einstellung eines hohen Versinterungsgrades zwischen den Pulverteilchen sind aber feinere Pulverfraktionen zu bevorzugen ($< 50 \mu\text{m}$). Geeignete metallische Materialien sind beispielsweise rostfreier Stahl, Carbonstahl, Werkzeugstahl oder Legierungsstahl, sowie

Ferrit, Wolframcarbid, Mischungen aus Kupfer /Bronze, Kobalt/Chrom oder auch Wolfram/Kupfer. Ergänzend dazu wurden zur Untersuchung des Potentials des Verfahrens als Ausgangswerkstoffe insbesondere Titan, TiAl_6V_4 , Nickel-Titan (NiTi) sowie rostfreier Stahl (z. B. 316L) eingesetzt. Diese Stoffe besitzen eine hohe Affinität zu den Elementen Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff sowie zu den Halogenen und geben so einen Hinweis auf die zu erwartenden Verunreinigungen im gesinterten Bauteil.

Die einzusetzenden Platzhalter sollten insbesondere folgende Kriterien erfüllen:

- Korngrößen von 20 bis $2000 \mu\text{m}$
- Keine Toxizität
- Wassergefährdungsklasse 0 bis max. 1
- Gut wasserlöslich (Voraussetzung für Platzhalterentfernung)
- Keine Zersetzung bis max. 800°C
- Preiswert

Es wurde im Rahmen der Erfindung herausgefunden, daß insbesondere NaCl , KCl , K_2CO_3 und Na_2CO_3 diese Bedingungen erfüllen und zum gewünschten Erfolg führen. Diese Platzhalter erfüllen ihre Funktion besonders gut in der Kombination mit dem MIN-Feedstock, da die Komponenten des Feedstocks allein schon die Stabilität der Bauteile sicherstellen. Es ist jedoch dafür Sorge zu tragen,

dass die Bestandteile des Feedstocks nicht vom verwendeten Lösungsmittel angelöst werden. Um im späteren Bauteil reproduzierbare Eigenschaften sicherzustellen, ist eine Eingangsscharakterisierung der eingesetzten Ausgangspulver (Korngrößenverteilung, Oberflächenbeschaffenheit, chemische Analyse der Verunreinigungen, Schütt- und Klopfdichte) Grundvoraussetzung.

Herstellung der Spritzgußmasse

Das Metallpulver wird mit dem Platzhalter unter Zugabe eines Binders in einem auf 110 °C vorgewärmten Knetter plastifiziert und homogenisiert. Der Binder besteht aus zwei Komponenten, einer plastifizierenden (Amidwachs) und einer dem Grünling Stabilität gebenden Komponente (Polyolefin).

Formgebender Spritzguß

Die homogenisierte und zum Spritzguß zerkleinerte Masse, bestehend aus Metallpulver, Platzhalter und Binder wird auf einer Spritzgußmaschine bei 110 °C bis 120 °C plastifiziert und in eine auf ca. 30 - 50 °C, insbesondere auf ca. 40 °C vortemperierte Form injiziert. Dabei sind Drücke und Temperaturen so aufeinander abzustimmen, dass es zu keiner Separation oder inhomogenen Verteilung des Platzhalters kommt.

Kapillaraktives Vorentbindern der Bauteile (Grünlinge)

Die Vorentbinderung führt zu einer offenen Porosität im Grünling, die im nächsten Verfahrensschritt den Zutritt eines Lösungsmittels zu den Platzhalterpartikeln ermöglicht. Je nach Partikelgröße der Ausgangspulver erfolgt die Vorentbinderung ein- oder zweistufig. Liegt die

Partikelgröße im Bereich von 20 bis 500 μm ist eine einstufige Entbinderung ausreichend, um die erforderliche Porosität zu erreichen. Dazu werden die Grünlinge auf einen kapillaraktiven Stoff (Al_2O_3 -Pulverschüttung) gelegt und bei 700 mbar absolut in einen auf 130 °C vorgeheizten Vakuumtrockenschrank gelegt. Danach wird der Trockenschrank innerhalb von 2 h auf 185 °C erhitzt. Hierbei wird ca. 50 Gew.-% der fließgebenden Komponente (Amidwachs) entfernt. Die kapillaraktive Entbinderung wird auch als "Wicken" bezeichnet. Liegt die Partikelgröße der Ausgangspulver unterhalb von 20 μm sollte im Anschluß an die kapillaraktive Vorentbinderung zusätzlich eine thermische Vorentbinderung vorgenommen werden. Hierzu werden die nach dem kapillaraktivem Vorentbindern erhaltenen Bauteile in einem Ofen bei 20 mbar und einem Argonstrom von 10 l/min von 20 °C auf 270 °C erhitzt. Die Aufheizrate beträgt ca. 5 K/min. Direkt im Anschluß wird abgekühlt.

Entfernung des Platzhalters

Nach dem Vorentbindern besitzen die Grünlinge eine ausreichende offene Porosität, um den Platzhalter im nächsten Schritt zumindest partiell mit Hilfe einer Flüssigkeit, bevorzugt in einem Wasserbad, zu extrahieren. Dazu werden die vorentbinderten, stabilen Grünlinge beispielsweise in ein auf 40 °C bis 80 °C vortemperiertes Wasserbad gelegt, welches mit einem kontinuierlichen Wasserdurchsatz und einer Rührvorrichtung ausgestattet ist. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen wird während des HerauslöSENS des Platzhalters die Ionenkonzentration des Wasserbads geprüft. Können keine Ionen mehr nachgewiesen werden, ist der Platzhalter na-

hezu vollständig entfernt. Dieser Vorgang dauert beispielsweise für ein Bauteil aus Titan mit einer Porosität von 70 Vol.-% und einem Gesamtvolumen von 10 cm³ ca. 3,5 Stunden.

5 Als ebenfalls geeignete Flüssigkeiten können alle Flüssigkeiten eingesetzt werden, in denen sich der Platzhalter löst, und die selbst regelmäßig keine chemischen Reaktionen mit dem Material des Grünlings eingehen.

10

Restentbinderung der platzhalterfreien Bauteile

Die Entfernung der noch verbliebenen Reste des Binders (im wesentlichen die stabilitätsgebende Komponente Polyolefin) wird wiederum thermisch vorgenommen. Dazu
15 werden die Bauteile beispielsweise in einem Ofen bei einem Druck von 20 mbar und einem Argonstrom von 10 l/min mit einer Heizrate von 4 K/min von Raumtemperatur auf 480 °C erhitzt, direkt danach wieder abgekühlt und dem Sintern zugeführt.

20

Sintern der platzhalterfreien und entbinderten Proben

Je nach Werkstoff werden die Bauteile auf geeignete Sinterunterlagen gelegt und bei Temperaturen von 800 bis 2400 °C in geeigneten Atmosphären (Vakuum, Argon,
25 Argon/Wasserstoff, andere) gesintert. Dabei sind auch die Aufheizraten und Haltezeiten werkstoffspezifisch.

30

Das erfindungsgemäß abgewandelte Verfahren des Powder Injection Moulding eignet sich vorteilhaft zur Herstellung hochporöser, endkonturnaher Bauteile aus metallischen und keramischen Ausgangspulvern. Dadurch lassen sich komplexe Geometrien prinzipiell in großen Stück-

zahlen realisieren. Die verwendeten Platzhalter (NaCl, KCl, K_2CO_3 , Na_2CO_3) sind nicht toxisch. Sie können schnell und quasi restlos unter sehr geringem Aufwand (Herauslösen im Wasserbad) wieder aus den Bauteilen entfernt werden. Da die Stabilität der Bauteile durch den Binder gewährleistet ist, behalten die Bauteile ihre endkonturnahe Form bei der Entfernung des Platzhalters bei. Die Platzhalter sind preiswert und können, falls erforderlich, aus ihren Lösungen wiedergewonnen werden.

Mit den Platzhaltern können Porengrößen im Bereich von 20 μm bis 2 mm sowie Porositäten von 10 bis 85 Vol.-%, insbesondere von mehr als 30 Vol.-% oder mehr als 50 Vol.-% gezielt eingestellt werden. Die Porenverteilung ist sehr homogen, da der Feedstock aufgrund seiner Viskosität eine gute Mischungsgüte aufweist. Die Dauer des gesamten Verfahrensablaufs wird wesentlich durch die Entbinderung und die Entfernung des Platzhalters bestimmt. Ab dem kapillaraktiven Vorentbindern und selbst unter dem zusätzlichen Aufwand des thermischen Vorentbinderns (für Metall- und Keramikpulver < 20 μm) beträgt die Gesamtzeit nicht mehr als 14 bis 20 Stunden. Darin enthalten sind das Platzhalterentfernen, das Restentbindern und das Sintern incl. der Aufheiz- und Abkühlphasen und Haltezeiten. Daraus ergibt sich ein kostengünstiges und mit moderatem Aufwand durchzuführendes Verfahren, sofern mittlere bis große Stückzahlen geplant sind.

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, ohne daß

der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

Als Beispiel wird der Verfahrensablauf zur Herstellung eines konkreten hochporösen Bauteils (Zylinder mit Durchmesser 25 mm, Höhe 30 mm im Grünzustand) aus dem rostfreien Stahl 316L (Werkstoffnummer 1.4404) mit einer Porosität von mind. 70 Vol.-% und Porengrößen im Bereich von 200 bis 400 μm beschrieben. Aufgrund des Volumens des vorhandenen Kneters wird ein Ansatz von

300 cm^3 hergestellt. Die Ausgangsstoffe sind:

- Metallpulver rostfreier Stahl 316L (1.4404),
Dichte 7,9 g/cm^3 , Partikelgröße < 15 μm
- Binder: 60 Gew.-% Amidwachs, Handelsbezeichnung Wachs C,
Dichte 1,0 g/cm^3
40 Gew.-% Polyolefin, Handelsbezeichnung PE 520,
Dichte 0,93 g/cm^3
- Platzhalter: NaCl, Dichte 2,14 g/cm^3 ,
Partikelfraktion 200 - 400 μm durch Absieben

Für einen Ansatz mit 70 Vol.-% Platzhalter und einem Gesamtvolumen von 300 cm^3 ergibt sich folgende Zusammensetzung:

- 470,4 g Metallpulver, rostfreier Stahl 316L
- 297,3 g Platzhalter NaCl
- 59,1 g Wachs C
- 39,4 g PE 520

Zur Herstellung der Spritzgußmasse wird zuerst der Binder bei 185 °C aufgeschmolzen und dann das Metallpulver zugegeben. Nach der Plastifizierung von Metallpulver

und Binder wird der Platzhalter zugegeben und 2 h homogenisiert. Die Masse wird entnommen, zerkleinert und dem Spritzgußprozeß zugeführt. Für die Verarbeitung und Formgebung der Spritzgußmasse gelten folgende Parameter und Maschineneinstellungen. Da die Einstellungen von der Geometrie des Bauteils, sowie vom Binder- und Platzhaltergehalt abhängen, können keine Absolutwerte sondern nur Bereiche angegeben werden.

- Formtemperatur: 44 °C bis 49 °C

Zylinderheizzonen:

- Zone 1 (an der Düse): 144 bis 148 °C

- Zone 2: 135 °C

- Zone 3 (Einzug der Masse): 50 °C

- Einspritzdruck: 150 bis max. 500 bar

- Einspritzzeit: 3 bis 6 s

- Einspritzstrom: 10 bis 50 cm³/s

Im Anschluß werden die Bauteile (Grünlinge) auf einen kapillaraktiven Stoff (Al₂O₃ Agglomerate der Größen 600 bis 800 µm) gelegt. Die Proben kommen nun in einen auf 130 °C vorgeheizten Vakuumtrockenschrank. Die Proben werden auf 700 mbar abs. evakuiert und eine halbe Stunde bei 130 °C vorgewärmt. Danach wird mit ca. 1 K/min bis 185 °C hochgefahren, 1 Stunde gehalten und wieder abgekühlt. Die Proben können bereits bei einer Temperatur von 120 °C dem Vakuumtrockenschrank entnommen werden. Da die Partikelgröße des 316L-Pulvers < 15 µm ist, müssen die Proben zusätzlich thermisch entbindert werden. Dazu werden die Proben im Ofen bei 20 mbar und einem Argonstrom von 5 l/min mit einer Heizrate von 4 K/min auf 260 °C erwärmt und wieder abgekühlt. Hierauf folgt das Wässern in einem auf 50 °C temperierten Was-

serbad unter ständigem Rühren (Magnetrührer), um den Platzhalter NaCl zu entfernen. Gravimetrisch wurde die völlige Entfernung des Platzhalters aus der Probe nach 3 h ermittelt. Die Proben, welche jetzt nur noch aus Metallpulver, Wachs PE 520 und sehr geringen Mengen Wachs C bestehen, werden im Ofen bei 20 mbar und einem Argonstrom von 5 l/min mit einer Heizrate von 5K/min bis 480 °C erhitzt und sofort wieder abgekühlt. Gravimetrisch konnte die vollständige Entfernung aller vorberechneten Mengen an Platzhalter und Binder aus den Proben nachgewiesen werden. Die Proben lagern bereits beim Restenbindern auf einer Al₂O₃-Unterlage, mit welcher sie dann dem Sinterprozeß zugeführt werden. Gesintert wurden die Proben bei 1000 °C, 2 h im Vakuum. Nach dem Sintern wurde eine Porosität von 78 Vol.-% ermittelt. Durch die reduzierenden Bedingungen beim Sintern kann sogar eine Abnahme des Sauerstoff- und Stickstoffgehalts nachgewiesen werden. Der erwartete Anstieg des Kohlenstoffgehalts hält sich in Grenzen.

Die Figur zeigt die Mikrostruktur eines hochporösen metallischen Bauteils aus 316L, welches bei 1000 °C für 2 h gesintert wurde. Auffällig ist die Porenform, die die kubische Kristallstruktur der NaCl-Körner als Platzhalter abbildet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von porösen, endkonturnahen, metallischen und/oder keramischen Bauteilen mit einer offenen Porosität von mindestens 10 Vol.-% mit den Schritten
 - 5 a) aus metallischem und/oder keramischem Pulver, wenigstens einem thermoplastischen Binder und wenigstens einem Platzhalter wird eine Spritzgussmasse erzeugt,
 - 10 b) durch einen Spritzvorgang wird die so gebildete Spritzgussmasse in eine Form des herzustellenden Bauteils eingebracht,
 - c) das abgekühlte Bauteil (Grünling) wird einem kapillar-aktiven Stoff ausgesetzt und vorentbindert, wobei die offene Porosität erzeugt wird,
 - 15 d) der Platzhalter wird durch eine Flüssigkeit zumindest teilweise aus dem Bauteil entfernt,
 - e) das Bauteil wird einem thermischen Entbindungsprozess unterzogen
 - f) das Bauteil wird anschließend gesintert.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Platzhalter NaCl, KCl, K_2CO_3 oder Na_2CO_3 eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, bei dem als metallisches Pulver rostfreier Stahl, Ti, NiTi oder eine Titanlegierung eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem zwischen den Schritten c) und d) eine thermische Vorentbinderung durchgeführt wird.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die thermische Vorentbinderung bei Temperaturen bis zu 270 °C und unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem Ausgangspulver mit einer Partikelgröße von weniger als 20 µm eingesetzt wird.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem die thermische Entbinderung bei Temperaturen bis zu 500 °C und unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, bei dem eine bis 50 °C temperierte Flüssigkeit eingesetzt wird.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, bei dem als Flüssigkeit Wasser eingesetzt wird, um den Platzhalter zu entfernen.
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem ein gerührtes Wasserbad eingesetzt wird, um den Platzhalter zu entfernen.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, bei dem bei der thermischen Entbinderung Argon als Schutzgas eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, bei dem eine offene Porosität des Bauteils von wenigstens 30 Vol.-%, insbesondere von 50 Vol.-% erzeugt wird.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE 03/03113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B38/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 362 866 A (SEIKO ELECTRONIC COMPONENTS ;SEIKO INSTR INC (JP); SUMITOMO CEMENT) 11 April 1990 (1990-04-11) claim 1; example 1 ---	1-12
Y	US 5 613 183 A (WIECH JR RAYMOND E) 18 March 1997 (1997-03-18) column 4, line 25-54; example 1 ---	1-12
Y	JP 59 083972 A (NGK SPARK PLUG CO) 15 May 1984 (1984-05-15) abstract --- -/--	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2004

Date of mailing of the international search report

11/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sala, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatio pplication No

PCT/DE 03/03113

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 011 (C-1015), 8 January 1993 (1993-01-08) & JP 04 240167 A (NIPPON SHARYO SEIZO KAISHA LTD), 27 August 1992 (1992-08-27) abstract</p> <p>-----</p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE 03/03113

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0362866	A	11-04-1990	JP 1986103 C	08-11-1995
			JP 2182803 A	17-07-1990
			JP 6089371 B	09-11-1994
			JP 1986104 C	08-11-1995
			JP 2182804 A	17-07-1990
			JP 6089372 B	09-11-1994
			JP 1986120 C	08-11-1995
			JP 2305903 A	19-12-1990
			JP 6089370 B	09-11-1994
			JP 1936873 C	09-06-1995
			JP 2101101 A	12-04-1990
			JP 6053884 B	20-07-1994
			DE 68914379 D1	11-05-1994
			DE 68914379 T2	01-09-1994
			EP 0362866 A2	11-04-1990
			HK 102095 A	30-06-1995
			KR 9306005 B1	01-07-1993
			US 5059388 A	22-10-1991
US 5613183	A	18-03-1997	US 5262122 A	16-11-1993
			AT 13149 T	15-05-1985
			CA 1177290 A1	06-11-1984
			DE 3170354 D1	13-06-1985
			EP 0032403 A1	22-07-1981
			HK 66788 A	02-09-1988
			SG 67387 G	21-01-1994
			JP 1843336 C	12-05-1994
			JP 3046522 B	16-07-1991
JP 59083972	A	15-05-1984	JP 1490129 C	07-04-1989
			JP 63039545 B	05-08-1988
JP 04240167	A	27-08-1992	JP 3071834 B2	31-07-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Aktenzeichen

PCT/DE 03/03113

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B38/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 362 866 A (SEIKO ELECTRONIC COMPONENTS ; SEIKO INSTR INC (JP); SUMITOMO CEMENT) 11. April 1990 (1990-04-11) Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1-12
Y	US 5 613 183 A (WIECH JR RAYMOND E) 18. März 1997 (1997-03-18) Spalte 4, Zeile 25-54; Beispiel 1 ---	1-12
Y	JP 59 083972 A (NGK SPARK PLUG CO) 15. Mai 1984 (1984-05-15) Zusammenfassung --- -/--	1-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

2. Februar 2004

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

11/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sala, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International : Aktenzeichen

PCT/DE 03/03113

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 011 (C-1015), 8. Januar 1993 (1993-01-08) & JP 04 240167 A (NIPPON SHARYO SEIZO KAISHA LTD), 27. August 1992 (1992-08-27) Zusammenfassung -----</p>	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International Aktenzeichen

PCT/DE 03/03113

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0362866 A	11-04-1990	JP 1986103 C	08-11-1995
		JP 2182803 A	17-07-1990
		JP 6089371 B	09-11-1994
		JP 1986104 C	08-11-1995
		JP 2182804 A	17-07-1990
		JP 6089372 B	09-11-1994
		JP 1986120 C	08-11-1995
		JP 2305903 A	19-12-1990
		JP 6089370 B	09-11-1994
		JP 1936873 C	09-06-1995
		JP 2101101 A	12-04-1990
		JP 6053884 B	20-07-1994
		DE 68914379 D1	11-05-1994
		DE 68914379 T2	01-09-1994
		EP 0362866 A2	11-04-1990
		HK 102095 A	30-06-1995
		KR 9306005 B1	01-07-1993
		US 5059388 A	22-10-1991
US 5613183 A	18-03-1997	US 5262122 A	16-11-1993
		AT 13149 T	15-05-1985
		CA 1177290 A1	06-11-1984
		DE 3170354 D1	13-06-1985
		EP 0032403 A1	22-07-1981
		HK 66788 A	02-09-1988
		SG 67387 G	21-01-1994
		JP 1843336 C	12-05-1994
		JP 3046522 B	16-07-1991
JP 59083972 A	15-05-1984	JP 1490129 C	07-04-1989
		JP 63039545 B	05-08-1988
JP 04240167 A	27-08-1992	JP 3071834 B2	31-07-2000